

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-032882

(43)Date of publication of application : 08.02.1994

(51)Int.Cl. C08G 63/91
C08F283/02
C08G 63/199
C09J151/08
C09J167/00
C09J167/02
C09J201/00

(21)Application number : 05-114538 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD
(22)Date of filing : 17.05.1993 (72)Inventor : OTA SEIJI
INAGAKI HAJIME

(30)Priority

Priority number : 04126221 Priority date : 19.05.1992 Priority country : JP

(54) ADHESIVE COMPONENT AND ADHERENT POLYESTER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an adhesive component having excellent heat resistance and retort resistance comprising a modified polyester prepared by uniformly grafting an ethylenic unsaturated carboxylic acid compound onto a specific unmodified aromatic polyester.

CONSTITUTION: This adherent composition comprises a modified polyester having 20-150°C glass transition temperature obtained by uniformly grafting 0.1-50wt.% (preferably 0.5-30wt.%) ethylenic unsaturated carboxylic acid compound (preferably maleic acid, etc.) onto an unmodified polyester comprising (10-80mol%) component unit derived from an aliphatic dialcohol (preferably 1,4- cyclohexanedimethanol) and/or (10-80mol%) component unit derived from an aliphatic dicarboxylic acid (preferably 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of

Post Available Copy

rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3348910

[Date of registration] 13.09.2002

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-32882

(43)公開日 平成 6年(1994) 2月 8日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/91	N L L	7107-4 J		
C 0 8 F 283/02	M Q S	7142-4 J		
C 0 8 G 63/199	N N A	7107-4 J		
C 0 9 J 151/08	J D H	7142-4 J		
167/00	J F U	8933-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-114538	(71)出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号
(22)出願日	平成 5 年(1993) 5 月 17 日	(72)発明者	太 田 誠 治 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井石油化学工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-126221	(72)発明者	稲 垣 始 山口県玖珂郡和木町和木六丁目 1 番 2 号 三井石油化学工業株式会社内
(32)優先日	平 4 (1992) 5 月 19 日	(74)代理人	弁理士 鈴木 俊一郎
(33)優先権主張国	日本(J P)		

(54)【発明の名称】 接着剤成分および接着性ポリエステル組成物

(57)【要約】

【構成】本発明の接着剤成分は、脂環族ジアルコールから誘導される成分単位および／または脂環族ジカルボン酸から誘導される成分単位を有する未変性芳香族ポリエステルに、エチレン性不飽和カルボン酸化合物が0.1～50重量%の量で均一にグラフト重合しているガラス転移温度20～150℃の変性ポリエステルからなる。さらに本発明の接着性組成物は、上記変性ポリエステルと熱可塑性ポリエステルとを含有する。

【効果】本発明の接着剤成分は、耐熱性および耐レトルト性に優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂環族ジアルコールから誘導される成分単位および／または脂環族ジカルボン酸から誘導される成分単位を有する未変性芳香族ポリエステルに、エチレン性不飽和カルボン酸化合物が0.1～50重量%の量で均一にグラフト重合しているガラス転移温度20～150℃の変性ポリエステルからなる接着剤成分。

【請求項2】 上記未変性芳香族ポリエステルを形成する全多価アルコール成分単位中における脂環族ジアルコールから誘導される成分単位の量が10～80モル%の範囲内にあり、全多価カルボン酸成分単位中における脂環族ジカルボン酸から誘導される成分単位の量が10～80モル%の範囲内にあることを特徴とする請求項第1項記載の接着剤成分。

【請求項3】 脂環族ジアルコールが1,4-シクロヘキサジメタノールであり、脂環族ジカルボン酸が1,4-シクロヘキサジカルボン酸であることを特徴とする請求項第1項記載の接着剤成分。

【請求項4】 請求項第1項乃至第3項記載の接着剤成分と、熱可塑性ポリエステルとからなる接着性ポリエステル組成物。

【請求項5】 接着剤成分と熱可塑性ポリエステルとを100:0～2:98の重量比で含有することを特徴とする請求項第4項記載の接着性ポリエステル組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規な接着性成分およびこの接着性成分を含有する接着性ポリエステル組成物に関する。さらに詳しくは本発明は、エチレン性不飽和カルボン酸化合物で変性された熱可塑性の変性ポリエステルからなる接着性成分およびこの変性ポリエステルを含有する、異種のプラスチックあるいは金属との密着性、耐熱接着性、耐溶剤性に優れた接着性ポリエステル組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来から金属板または金属箔とプラスチックフィルムとのラミネート、または異種のプラスチックフィルム同士のラミネートの際に種々の接着剤が使用されている。特に最近では、例えば食品用レトルト包装のように接着後加熱する用途にも熱接着性の接着剤が使用されており、こうした接着剤としてポリエステル系の接着剤が注目されている。こうしたポリエステル系の接着剤において、ポリエステルのみからなる接着剤では基材との間に充分な密着力が得られにくい。また、ポリエステル自体の可撓性に問題があると共に、有機溶媒に対する溶解性が充分ではないので接着剤を溶媒に溶解させて塗設することが困難である。従って、ポリエステル系の接着剤としては、一般には共重合ポリエステルが使用されている。

【0003】しかしながら、共重合ポリエステルは、結

晶性が低いうえに、ガラス転移温度(T_g)が低いため、接着剤層の耐熱性および耐溶剤性等の特性が充分ではない。すなわち、結晶性が低いために溶剤に対する溶解性は向上するが、反面、接着剤層の耐溶剤性は低下する。また、ガラス転移温度(T_g)が低いために接着加熱温度は低くなるが、接着剤層の耐熱性が低下する。このように従来のポリエステル系接着剤では、共重合ポリエステルを用いることに伴う結晶性およびガラス転移温度(T_g)によってその特性が低下するので、例えば食品用レトルト包装フィルムの接着剤として使用した場合にはレトルト処理(密封状態で被包装体を熱水で加熱する処理)によってフィルム同士の剥離が起こる等の問題を生ずることがある。

【0004】このような基材との密着性、耐熱接着性並びに耐溶剤性の問題を解決するために、ポリエステルにイソシアネート化合物あるいはエポキシ化合物のような硬化剤を混合する方法が提案されている(特開昭61-209,282号公報参照)。

【0005】ところが、このようなイソシアネート化合物あるいはエポキシ化合物を用いた接着剤では、このイソシアネート化合物あるいはエポキシ化合物が硬化剤として作用し、これらの化合物の分散状態によって接着強度が変動するため、これらの化合物を均一に分散させなければならない。この両成分の混合に際しては、本質的に相互に反応性のある二種類の成分を、両者が実質的に反応しないような条件で均一に混合しなければならず、その混合作業が非常に煩雑になることがある。また、この硬化剤には、毒性を有するものが多く、多量に使用する場合には、作業環境を整備する必要があり、設備的にも不利である。さらに、このような硬化剤を予め配合した接着剤は、保存中に除々にではあるが硬化反応が進行するため、接着性能が経時的に変化しやすい。従って、このような接着剤組成物のライフスポットは短いのが一般的である。

【0006】このように従来のポリエステル系接着剤には、製造時の作業性および接着剤の安定性等の面で種々の問題があり、こうした問題を解決すべく改善が望まれている。

【0007】ところで、特開昭48-68694号、48-96900号、同48-51179号および同52-70117号等、特公昭57-8811号、同57-386号および同53-19347号等の各公報には、グラフト変性された芳香族ポリエステルが開示されている。

【0008】しかしながら、これらの公報には、主として、繊維、不織布、合成紙あるいはフィルム等のように一定の形態に賦形した後、この形態を維持した状態でその表面性、例えば親水性および染色性を改善するためにその表面をグラフト変性する方法あるいはこうしてグラフト変性された所定形態の芳香族ポリエステルが開示されているのである。従って、グラフト変性基は、例えば

繊維等の表面に導入されているのであり、繊維全体、即ち芳香族ポリエステル全体から見るとグラフト基は不均一に導入されているのである。

【0009】さらに、上記公報に示されているグラフト変性基を導入するという公報記載の目的からして、当然に、グラフト変性した芳香族ポリエステルの接着性能等については検討されていない。

【0010】本発明者がこうしたグラフト変性芳香族ポリエステルについて検討した結果、グラフト変性芳香族ポリエステルの接着力は、変性される芳香族ポリエステルの組成、変性率、変性された芳香族ポリエステルのガラス転移温度等によって著しく変動することがわかった。

【0011】芳香族ポリエステルは、良好な耐熱性を有する樹脂であり、このような芳香族ポリエステルについて良好な接着性能を発現させれば、耐熱性の接着剤として極めて有用性が高い。

【0012】

【発明の目的】本発明は、金属、プラスチック等との接着性に優れ、さらに耐レトルト性等の特性にも優れた接着剤成分を提供することを目的としている。

【0013】さらに、本発明は、上記のような接着剤成分を含有し、硬化剤等を使用しなくともプラスチックフィルムあるいは金属との接着性に優れ、耐熱接着性、耐溶剤性も良好な接着性芳香族ポリエステル組成物を提供することを目的としている。

【0014】

【発明の概要】本発明の接着剤成分は、脂環族多価アルコールから誘導される成分単位および／または脂環族多価カルボン酸から誘導される成分単位を有する未変性芳香族ポリエステルに、エチレン性不飽和カルボン酸化合物が0.1～50重量部の量で均一にグラフト重合しているガラス転移温度20～150℃の変性ポリエステルからなる。

【0015】また、本発明の接着性芳香族ポリエステル組成物は、上記の変性ポリエステルからなる接着剤成分と熱可塑性ポリエステルとからなる。本発明の接着剤成分である変性ポリエステルは、優れた接着性を有していると共に、芳香族ポリエステルの変性物であるにも拘らず良好な熱可塑性である。しかも、この変性ポリエステルは、熱可塑性でありながら優れた耐熱性を有する。またこの変性ポリエステルは、ある程度溶媒に溶解する性質を有するが、接着剤としての用途に必要とされる程度の耐溶剤性を示す。

【0016】この変性ポリエステルは、単独で接着剤として使用することができるのは勿論、未変性の熱可塑性ポリエステルと混合して接着剤組成物として使用することができる。

【0017】

【発明の具体的な説明】次に本発明の接着剤成分および

接着性ポリエステル組成物について具体的に説明する。

【0018】本発明の接着剤成分である変性ポリエステルは、その構造中に脂環族ジアルコールから誘導される成分単位および脂環族ジアルコールから誘導される成分単位のうちの少なくとも何れか一方を有する芳香族ポリエステルに、特定量のエチレン性不飽和カルボン酸化合物が均一にグラフト重合したグラフト変性物である。

【0019】芳香族ポリエステル〔A〕

この芳香族ポリエステルは、基本的には、多価カルボン酸と多価アルコールとがエステル結合して形成される繰り返し単位から構成されている。多価カルボン酸から誘導される成分単位は、主として二価カルボン酸またはこの誘導体から形成されているが、その一部が三価以上の多価カルボン酸またはその誘導体から形成されていてもよい。また、多価アルコールから誘導される成分単位は、主として二価アルコールまたはこの誘導体から形成されるが、その一部が三価以上の多価アルコールまたはこの誘導体から形成されていてもよい。

【0020】多価カルボン酸には、芳香族多価カルボン酸、脂環族多価カルボン酸、脂肪族多価カルボン酸があり、これらの誘導体にはカルボン酸のエステル化合物および塩等がある。そして本発明では、芳香族ポリエステルの形成する二価カルボン酸の一部が芳香族ジカルボン酸である。また、多価アルコールには、脂環族多価アルコール、脂肪族多価アルコールがあり、これら誘導体にはこれらのアルコールのエステル化合物等がある。

【0021】芳香族ジカルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸およびp-フェニレンジカルボン酸を挙げることができる。

【0022】また、脂環族ジカルボン酸の例としては、1,1-シクロプロパンジカルボン酸、1,2-シクロプロパンジカルボン酸、1,1-シクロブタンジカルボン酸、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、ピン酸、ホモピン酸、1,1-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,1-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,1-シクロヘキサン二酢酸、1,2-シクロヘキサン二酢酸、2,3-ビスクロ[2,2,2]オクタジカルボン酸、1,4-ビスクロ[2,2,2]オクタジカルボン酸、2,5-ジオキソ-1,4-ビスクロ[2,2,2]オクタジカルボン酸、1,5-ビスクロ[3,2,2]ノナンジカルボン酸、6,8-ジオキソ-1,5-ビスクロノナンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、4,8-ジオキソ-1,3-アダマンタンジカルボン酸および2,6-スピロ[3,3]ヘプタンジカルボン酸を挙げることができる。

【0023】さらに、脂肪族ジカルボン酸の例としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、

アゼライン酸、セバシン酸およびドデカンジオン酸を挙げることができる。また、これらジカルボン酸の誘導体の例としては、上記ジカルボン酸と、メタノールおよびエタノールのような低級アルコールとのエステル化合物、および、上記ジカルボン酸のアルカリ金属塩を挙げることができる。これらのジカルボン酸またはその誘導体は単独であるいは組み合わせて用いることができる。

【0024】脂肪族ジアルコールの例としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールおよびポリテトラメチレングリコールを挙げることができる。

【0025】また、脂環族ジアルコールの例としては、1,1-シクロプロパンジメタノール、1,2-シクロプロパンジメタノール、1,1-シクロブタンジメタノール、1,2-シクロブタンジメタノール、1,3-シクロブタンジメタノール、1,1-シクロペンタンジメタノール、1,2-シクロペンタンジメタノール、1,3-シクロペンタンジメタノール、1,1-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジエタノール、2,3-ビスクロ[2,2,2]オクタンジメタノール、1,4-ビスクロ[2,2,2]オクタンジメタノール、1,5-ビスクロ[3,2,2]ノナンジメタノール、6,8-ジオキソ-1,5-ビスクロノナンジメタノール、1,3-アダマンタンジメタノール、4,8-ジオキソ-1,3-アダマンタンジメタノールおよび2,6-[3,3]ヘプタオキソジメタノールを挙げることができる。

【0026】本発明の接着剤成分の調製に用いられる未変性芳香族ポリエステルは、上記の脂環族ジアルコールから誘導される成分単位および脂環族ジカルボン酸から誘導される成分単位の少なくとも何れか一方を有する共重合ポリエステルである。すなわち、本発明の接着剤成分である変性ポリエステル【B】の有機溶媒に対する溶解性を確保しつつ耐溶剤性を賦与し、さらに耐熱接着性、耐熱水性等の特性を向上させるには、この未変性芳香族ポリエステル【A】の結晶性およびガラス転移温度(T_g)を制御する必要がある。そして、この未変性芳香族ポリエステル【A】のガラス転移温度(T_g)は、使用する多価カルボン酸および／または多価アルコールの種類によって制御することができる。即ち、この未変性芳香族ポリエステル【A】は、多価カルボン酸から誘導される成分単位および多価アルコールから誘導される成分単位の少なくともいずれか一方が脂環構造を有する化合物から誘導される成分単位である。具体的にはこの未変性芳香族ポリエステル【A】は、脂環族ジカルボン酸から誘導される成分単位および／または脂環族ジアルコールから誘導される繰り返し単位を有している。

【0027】ここで脂環族ジカルボン酸の好ましい例としては、上記例示した脂環族ジカルボン酸の中でも、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-ビスクロ[2,2,2]オクタンジカルボン酸、2,5-ジオキソ-1,4-ビスクロ[2,2,2]オクタンジカルボン酸、1,5-ビスクロ[3,2,2]ノナンジカルボン酸、2,6-スビロ[3,3]ヘプタンジカルボン酸およびこれらの誘導体を挙げることができる。このような脂環族ジカルボン酸を用いることにより未変性芳香族ポリエステル【A】のガラス転移温度を容易に調整することができると共に、得られるポリエステル分子が直線的になる。さらにこれらの中でも1,4-シクロヘキサジカルボン酸が特に好ましい。

【0028】上記のような未変性芳香族ポリエステル【A】を形成する他のジカルボン酸成分単位は芳香族ジカルボン酸から誘導される成分単位である。このように芳香族ジカルボン酸から誘導される成分単位を有する未変性芳香族ポリエステル【A】は優れた耐熱性を示す。ここで芳香族ジカルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、トリメリット酸を挙げることができ、これらのなかでもテレフタル酸が好ましい。また、ジカルボン酸として、アジピン酸のような脂肪族ジカルボン酸を少量併用することが好ましい。

【0029】上記のジカルボン酸と共に未変性ポリエステル【A】を形成する脂環族ジアルコールの好ましい例としては、1,3-シクロブタンジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ビスクロ[2,2,2]オクタンジメタノール、2,5-ジオキソ-1,4-ビスクロ[2,2,2]オクタンジメタノール、1,5-ビスクロ[3,2,2]ノナンジメタノールおよび2,6-スビロ[3,3]ヘプタンジメタノールを挙げることができる。上記のような脂環族ジアルコールを用いることにより未変性芳香族ポリエステル【A】のガラス転移温度を容易に調整することができると共に、得られるポリエステル分子が直線的になる。さらにこれらの中でも1,4-シクロヘキサジメタノールが特に好ましい。未変性芳香族ポリエステル【A】を形成する上記の脂環族ジアルコール以外の多価アルコールは、通常は脂肪族多価アルコールであり、ポリエステル分子の直線性を考慮すると、エチレングリコールおよびプロピレングリコールが好ましく、これらの中でもエチレングリコールが特に好ましい。

【0030】さらに未変性芳香族ポリエステル【A】は、上述のジカルボン酸の他に三価以上の多価カルボン酸およびその誘導体から誘導される成分単位を有していてもよい。この三官能以上の多価カルボン酸およびその誘導体の例としては、トリメリット酸およびピロメリット酸並びにこれらのエステル化合物、酸無水物および塩を挙げることができる。

【0031】また同様に多価アルコールとして上記ジアルコールの他に三官能以上のアルコールを併用してもよく、この三官能以上のアルコールの例としては、トリメ

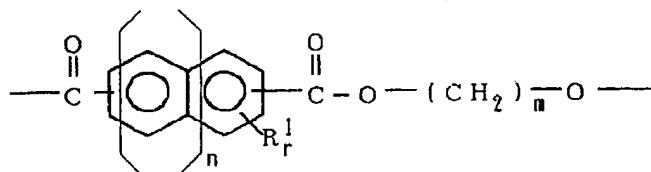
チロールブタンおよびペンタエリスリートを挙げる
ことができる。

【0032】上記のような成分単位から構成される未変
性芳香族ポリエステル【A】のなかでも、例えば以下に*

*示す式【I】～【IV】で表される繰り返し単位から構成
されている芳香族ポリエステル【A】が好ましい。

【0033】

【化1】



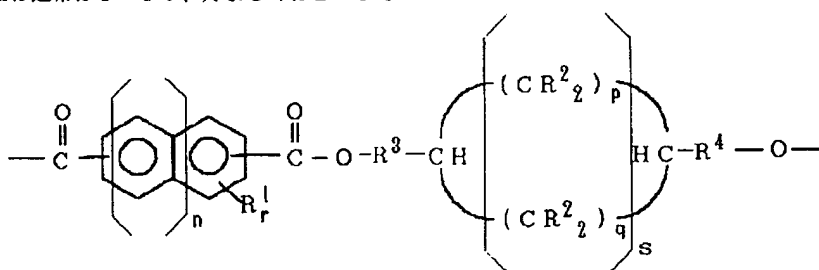
【0034】…【I】

上記式【I】において、 R^1 は、通常は炭素数1～6の炭
化水素基であり、 n は通常は0、1または2、好ましく
は0であり、 m は通常は1～10、好ましくは2～6で*

*あり、 r は $0 \leq r \leq n+4$ の関係を有する。

【0035】

【化2】



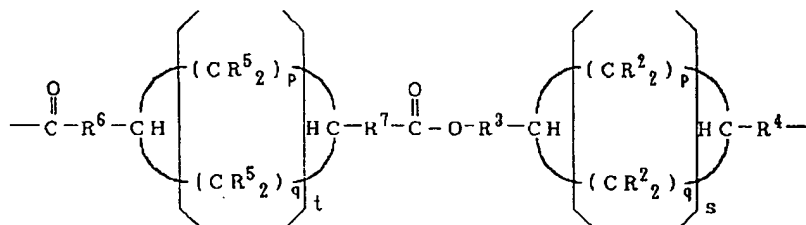
【0036】…【II】

上記式【II】において、 R^1 は、通常は炭素数1～6の
炭化水素基であり、 R^2 は、それぞれ独立に、水素原子
または炭素数1～4の炭化水素基であり、 R^3 および R^4
は、それぞれ独立に、単結合または炭素数1～4の二価
の脂肪族炭化水素基を表す。また、 n は通常は0、1ま
たは2、好ましくは0であり、 r は $0 \leq r \leq n+4$ の関★30

★係を有し、 p および q は、それぞれ独立に、通常は0～
4であって p および q が共に0になることはなく、 s は
通常は1～2である。また、この s で規定される脂環族
環は、スピロ環またはビシクロ環を形成していてもよ
い。

【0037】

【化3】



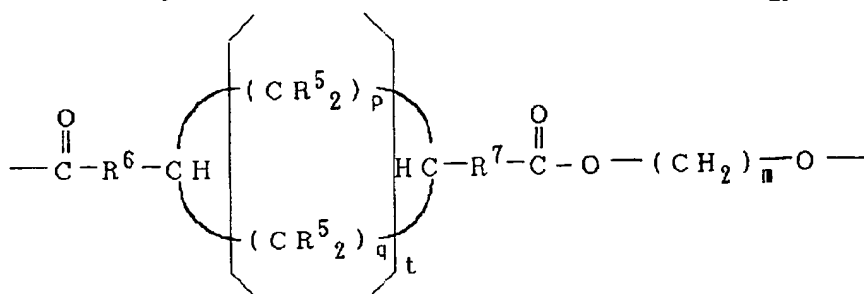
【0038】…【III】

上記式【III】において、 R^2 および R^3 は、それぞれ独
立に、水素原子または炭素数1～4の炭化水素基であ
り、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、単結
合または炭素数1～4の二価の脂肪族炭化水素基を表
す。また、 p および q は、それぞれ独立に、通常は0～

4であって p および q が共に0になることはなく、 s お
よび t は、それぞれ独立に、通常は1～2である。ま
た、この s で規定される脂環族環は、スピロ環またはビ
シクロ環を形成していてもよい。

【0039】

【化4】



【0040】…【IV】

上記式【IV】において、R'は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～4の炭化水素基であり、R⁶およびR'は、それぞれ独立に、単結合または炭素数1～4の二価の脂肪族炭化水素基を表す。また、pおよびqは、それぞれ独立に、通常は0～4であってpおよびqが共に0になることはなく、tは、通常は1～2である。また、このtで規定される脂環族環は、スピロ環またはビシクロ環を形成していてもよい。

【0041】未変性芳香族ポリエステル【A】は、上記式【I】で表される繰り返し単位を通常は20～90モル%、好ましくは30～87モル%、特に好ましくは40～85モル%の量で含有しており、上記式【II】で表される繰り返し単位を通常は10～80モル%、好ましくは15～70モル%、特に好ましくは20～60モル%の量で含有している。また、式【III】で表される繰り返し単位を通常は0～80モル%、好ましくは0～60モル%、特に好ましくは0～40モル%、式【IV】で表される成分単位を通常は0～80モル%、好ましくは0～60モル%、特に好ましくは0～40モル%の量で含有している。

【0042】そして、未変性芳香族ポリエステル【A】が、上記脂環族ジカルボン酸から誘導される成分単位を有する場合、多価カルボン酸から誘導される成分単位中におけるこの成分単位の含有率は、通常は10～80モル%、好ましくは15～60モル%の範囲内にある。また、未変性芳香族ポリエステル【A】が上記脂環族ジアルコールから誘導される成分単位を有する場合、多価アルコールから誘導される成分単位中におけるこの成分単位の含有率は、通常は10～80モル%、好ましくは15～60モル%の範囲内にある。さらに、未変性芳香族ポリエステル【A】を形成する全成分単位中における上記脂環族ジカルボン酸成分単位および/または脂環族ジアルコール成分単位の合計の含有率は、通常は10～80モル%、好ましくは15～60モル%である。

【0043】なお、この未反応芳香族ポリエステル

【A】中における三官能以上の多価カルボン酸および三官能以上の多価アルコールから誘導される成分単位の含有率は、通常は10モル%以下、好ましくは5モル%以下である。

【0044】このようにポリエステル分子中に分子の回転運動を抑制する脂環構造を導入することにより、ポリエステル分子の分子運動が抑制されるために、未変性芳香族ポリエステル【A】および変性ポリエステル【B】のガラス転移温度(T_g)が上昇するものと考えられる。そして、その結果、変性ポリエステル【B】の耐熱接着性が向上する。また、こうして脂環構造を導入したポリエステルは、ポリエステル分子の直線性を損なうような成分を共重合させた場合であっても、未変性芳香族ポリエステル【A】および変性ポリエステル【B】の結晶化度が著しく低下することがなく、変性ポリエステル【B】は、有機溶媒に対する溶解性を確保しながら優れた耐溶剤性を示すようになると共に、耐熱水性が向上する。

【0045】このような組成を有する未変性芳香族ポリエステル【A】のガラス転移温度(T_g)は、通常は20～150℃の範囲内にある。このように例えば共重合する成分の重合量を調整してガラス転移温度(T_g)を上記範囲内にすることにより、そのグラフト変性物が良好な接着性等の特性を有するようになる。さらにこのガラス転移温度(T_g)が、30～120℃の範囲内にあることが好ましく、さらに40～100℃の範囲内にあることが特に好ましい。

【0046】また、この未変性芳香族ポリエステル【A】は、結晶性を有している。さらに、この未変性芳香族ポリエステル【A】について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて数平均分子量を求めると、その数平均分子量は通常は500～200,000、好ましくは1,000～100,000、さらに好ましくは5,000～60,000の範囲内にある。数平均分子量が上記範囲を逸脱して低いと接着力が低下することがあり、また、上記範囲を逸脱して高いと作業性が低下することがある。

【0047】さらに、この未変性芳香族ポリエステル【A】についてサーマル・メカニカル・アナライザーで測定した軟化温度(TMA)は、通常は40℃以上、好ましくは60℃以上である。

【0048】この未変性芳香族ポリエステル【A】は、例えば、多価カルボン酸、その低級アルキルエステルまたは多価カルボン酸の無水物と、多価アルコールとのエステル化反応またはエステル交換反応によって合成する

ことができる。また、多価カルボン酸に対応するハロゲン化合物と多価アルコールのアルコキシドとの反応によっても製造することができる。

【0049】エチレン性不飽和カルボン酸化合物〔C〕
本発明の接着剤成分は、上記の未変性芳香族ポリエステル〔A〕に所定量のエチレン性不飽和カルボン酸化合物〔C〕が均一にグラフト重合した変性ポリエステル〔B〕である。

【0050】ここで使用されるエチレン性不飽和カルボン酸化合物〔C〕には、エチレン性不飽和カルボン酸およびこのエチレン性不飽和カルボン酸の誘導体がある。エチレン性不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、 α -エチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸（ナジック酸TM）およびメチル-エンドシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸（メチルナジック酸TM）を挙げることができる。また、エチレン性不飽和カルボン酸の誘導体としては、上記エチレン性不飽和カルボン酸の酸ハライド化合物、アミド化合物、イミド化合物、酸無水物およびエステル化合物を挙げることができる。このエチレン性不飽和カルボン酸誘導体の具体的な例としては、塩化マレニル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、マレイン酸モノメチルおよびマレイン酸ジメチルを挙げることができる。

【0051】これらの中では、エチレン性不飽和ジカルボン酸またはその酸無水物が好適であり、特にマレイン酸、ナジック酸またはこれらの酸無水物が好適である。これらの化合物は単独で、あるいは組み合わせて用いることができる。さらに上記化合物は、本発明の目的を損なわない範囲内で未変性芳香族ポリエステル〔A〕とグラフト反応可能な他のモノマーと組み合わせて使用することもできる。

【0052】本発明において、エチレン性不飽和カルボン酸化合物〔C〕と組み合わせて使用できる他のモノマーの例としては、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリルアミン、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、 N,N -ジメチルアミノプロピルアクリルアミドおよびアミノスチレン等のアミノ基含有エチレン性不飽和化合物；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートおよびアリールアルコール等の水酸基含有エチレン性不飽和化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 m -エチルスチレン、 p -エチルスチレン、 o -イソプロピルスチレン、 m -イソプロピルスチレンおよび p -イソプロピルスチレン等のスチレン系炭化水素化合物類等を挙げることができる。この際、全グラフトモノマー成分中に含まれ

るエチレン性不飽和カルボン酸化合物〔C〕の割合は、50～100重量%であることが好ましい。従って、他のモノマーの使用量は通常は0～50重量%である。

【0053】エチレン性不飽和カルボン酸化合物〔C〕は、未変性芳香族ポリエステル〔A〕100重量部に対して、通常は0.1～60重量部、好ましくは0.5～45重量部の量で使用される。このような量でエチレン性不飽和カルボン酸化合物〔C〕を使用することにより、変性ポリエステル〔B〕中に、エチレン性不飽和カルボン酸化合物〔C〕から誘導される成分単位が0.1～50重量%、好ましくは0.5～35重量%の量でグラフト重合する。

【0054】エチレン性不飽和カルボン酸化合物〔C〕から誘導される成分単位が上記範囲内の量でグラフト重合した変性ポリエステル〔B〕は、基材と良好な接着性を示すようになる。すなわち、0.1重量%よりグラフト量が少ないと、接着性成分である変性ポリエステルと基材との接着性が十分に発現しない。また、50重量%よりも多いと、接着剤層の内部凝集力が低下し、接着力そのものが低下すると共に経済性の面からも不利である。

【0055】変性ポリエステル〔B〕

未変性芳香族ポリエステル〔A〕に上記エチレン性不飽和カルボン酸化合物〔C〕を均一にグラフト共重合させるには以下の方法が採用できる。

【0056】例えば、未変性芳香族ポリエステル〔A〕を熔融状態にしてエチレン性不飽和カルボン酸化合物〔C〕を添加してグラフト共重合させる方法、および、未変性芳香族熱ポリエステル〔A〕が溶解している溶液に、エチレン性不飽和カルボン酸化合物〔C〕を添加してグラフト共重合させる方法を採用することができる。

【0057】熔融状態の未変性芳香族ポリエステル〔A〕にエチレン性不飽和カルボン酸化合物〔C〕をグラフト共重合させる場合、反応温度は、通常は未変性芳香族ポリエステル〔A〕のガラス転移温度（ T_g ）以上の温度、好ましくはこのガラス転移温度（ T_g ）からこのガラス転移温度（ T_g ）よりも150℃高い温度、具体的には一般に50～200℃の範囲内の温度に設定される。このような温度条件下における反応時間は、通常は0.5～10分間、好ましくは1～5分間である。

【0058】また、未変性芳香族ポリエステル〔A〕を溶媒に溶解させてエチレン性不飽和カルボン酸化合物〔C〕をグラフト共重合させる場合には、反応温度は、通常は使用する溶媒の沸点以下、好ましくは沸点よりも30℃低い温度から沸点までの温度に設定される。このような温度条件下における反応時間は、通常は0.5～15時間、好ましくは1～10時間である。この反応で使用される溶媒は、未変性芳香族ポリエステル〔A〕およびエチレン性不飽和カルボン酸化合物〔C〕に対して反応性がなく安定であり、少なくとも未変性芳香族ポリ

エステル [A]、好ましくはこの未変性芳香族ポリエステル [A] およびエチレン性不飽和カルボン酸化合物 [C] の両者を溶解可能な溶媒が使用される。このような特性を有するのは一般には芳香族系溶媒およびハロゲン化炭化水素系溶媒等であり、上記方法を採用してグラフト共重合を行う際には、これらの溶媒の中から、未変性芳香族ポリエステル [A] を構成する成分単位に対する反応性および樹脂等の溶解性を考慮して適宜溶媒を選定することができる。

【0059】ここで使用することができる芳香族系溶媒の例としては、アニソール、オルソクロロフェノールおよびジクロロベンゼンを挙げることができる。また、芳香族系溶媒以外の溶媒、とりわけハロゲン化炭化水素系溶媒の例としては、四塩化炭素およびクロロホルムを挙げることができる。これらの溶媒は単独で、あるいは組み合わせ使用することができる。

【0060】このように未変性芳香族ポリエステル [A] にエチレン性不飽和カルボン酸化合物 [C] をグラフト共重合させるに際には、ラジカル開始剤を使用することにより効率よく反応させることができる。ラジカル開始剤としては、例えば有機ペルオキシド、有機ペル

エステルおよびアゾ化合物等を使用することができる。【0061】ここで使用される有機ペルオキシドの例としては、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ラウロイルペルオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ビス-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ビス-(tert-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、ジベン

ゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエートアセチルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ウラノイルペルオキシド、3,5,5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシドおよびm-トルオイルペルオキシドを挙げることができる。【0062】また、有機ペルエステルの例としては、tert-ブチルペルアセテート、tert-ブチルペルフェニルアセテート、tert-ブチルペルオキシイソブチレート、tert-ブチルペル-sec-オクタエート、tert-ブチルペルビバレート、クミルペルビバレートおよびtert-ブチルペルジエチルアセテートを挙げることができる。さらに、アゾ化合物としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリルおよびジメチルアゾイソブチレートを挙げることが

できる。【0063】このようなラジカル開始剤は、単独で、あるいは組み合わせて使用することができる。このようなラジカル開始剤の内、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチル

ルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、1,4-ビス(tert-ブチルペルオキシイソブチル)ベンゼンおよびジベンゾイルペルオキシドのようなジアルキルペルオキシドが好ましい。このようなラジカル開始剤は、未変性芳香族ポリエステル [A] 100重量部に対して、通常は0.1~15重量部の量で使用される。

【0064】また、これらの有機ペルオキシド、有機ペルエステルあるいはアゾ化合物と共に、あるいはこれらを使用せずに、別に電離放射線あるいは紫外線のエネルギー線をラジカル発生源として使用することができる。

【0065】本発明においては、上記方法の内でも、未変性芳香族ポリエステル [A] を有機溶媒に溶解または分散させてグラフト重合させる方法が好ましく、特にアニソールのような芳香族有機溶媒に未変性芳香族ポリエステル [A] およびエチレン性不飽和カルボン酸 [C] を溶解させてグラフト重合させる方法が特に好ましい。この方法を採用することにより、グラフト重合反応がより均一に進行して変性ポリエステル全体に均一にグラフト基が導入される。即ち、例えばポリエステル繊維等をそのままの形態で溶媒に分散させてグラフト変性した場合にはグラフト基が繊維の表面に高密度で存在する不均一なグラフト変性繊維が生成するが、上記のようにして例えばアニソールのような有機溶媒に未反応芳香族ポリエステル [A] を溶解させてグラフト変性することにより、芳香族ポリエステル全体に均一に変性反応が進行し、接着性に優れた変性ポリエステルを得ることができる。また、このようにして変性すると変性の際の加熱も抑えられるので未変性芳香族ポリエステル [A] が反応熱によって熱分解することがなく、従って使用した未変性芳香族ポリエステル [A] と得られる変性ポリエステル [B] とで分子量が殆ど変動しない。

【0066】接着剤成分である変性ポリエステル [B] は、例えば前記式 [I] ~ [IV] で表される繰返し単位からなる未変性芳香族ポリエステル [A] と同様の主骨格を有しており、この主骨格にエチレン性不飽和カルボン酸 [C] から誘導される成分単位がグラフト重合した形態を有している。この変性ポリエステル [B] における前記エチレン性不飽和カルボン酸 [C] から誘導される成分単位のグラフト量は、前述のように0.1~50重量%、好ましくは0.3~30重量%、特に好ましくは0.5~25重量%の範囲内にある。

【0067】このような範囲内でエチレン性不飽和カルボン酸 [C] から誘導される成分単位がグラフト重合した変性ポリエステルは、イソシアネートあるいはエポキシ化合物のような硬化剤を使用しなくとも異種プラスチックあるいは金属等と良好な接着性を有している。さらに、接着剤成分としてこの変性ポリエステル [B] を含有する接着剤層は、耐熱性が良好であり、例えばこの接

着剤層が沸騰水と接触するような用途においても接着剤層が軟化して剥離することがない。

【0068】本発明の接着剤成分である変性ポリエステル[B]は、20～150℃の範囲内にガラス転移温度(T_g)を有していることが必要である。このようなガラス転移温度(T_g)を有する変性ポリエステル[B]は、良好な接着性を示す。さらにこのガラス転移温度(T_g)が、30～120℃の範囲内にすることが好ましく、さらに40～100℃の範囲内にすることが特に好ましい。

【0069】また、この変性ポリエステル[B]は、上述の未変性芳香族ポリエステル[A]と同様、結晶性を有している。さらに、この変性ポリエステル[B]について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて数平均分子量を求めると、その数平均分子量は通常は500～200,000、好ましくは1,000～100,000、さらに好ましくは5,000～60,000の範囲内にある。数平均分子量が500より小さい場合には、接着剤層の凝集力が小さくなるため十分な接着力が得られない場合がある。また、数平均分子量が100,000よりも大きい場合には、

溶液状態あるいは溶融状態での粘度が高くなるため、接着剤として使用する場合に接着作業の作業性が悪くなる場合がある。さらに、この変性物の分子量分布(M_w/M_n)は、通常は1～8、好ましくは1.2～5の範囲内にある。

【0070】また、この変性ポリエステル[B]についてサーマル・メカニカル・アナライザーで測定した軟化温度(TMA)は、通常は40℃以上、好ましくは60℃以上、である。すなわち、この変性ポリエステル[B]は熱可塑性を有している。

【0071】上記のような特性を有する本発明の変性ポリエステル[B]は、それ自体で異種プラスチック、金属あるいは金属箔等の種々の材料に対して優れた熱接着性を示す。さらに、この変性ポリエステル[B]は、アニソールのような比較的溶解性の高い溶媒には溶解するが、これらの溶媒よりもある程度溶解性が低い溶媒に対しては溶解性を全く示さなくなる。即ち、この変性ポリエステル[B]は、例えばアニソールのような溶解性の高い溶媒に溶解した溶液状態で使用することができるが、一旦接着した後は、この接着剤層は優れた耐溶剤性を示すようになる。また、この変性ポリエステル[B]は、水に対しても非常に優れた耐性を示し、常温の水に長時間接触してもこの変性ポリエステル[B]が侵されることはなく、さらに、接着剤として使用した場合に、沸騰水との接触によっても変性ポリエステル[B]の分解、軟化等によって接着剤層が破壊されることはない。

接着性ポリエステル組成物

上記の変性ポリエステル[B]は単独で接着剤として使用することができるが、この変性ポリエステル[B]と熱可塑性ポリエステルとを混合して接着性樹脂組成物と

して使用することができる。

【0072】ここで使用される熱可塑性ポリエステルには特に制限なく例えばポリエチレンテレフタレートのような熱可塑性ポリエステルを用いることができるが、上記変性ポリエステルとの親和性を考慮すると変性ポリエステル[B]を形成する芳香族ポリエステルと同一のポリエステルを用いることが好ましい。

【0073】この接着性ポリエステル組成物において変性ポリエステル[B]と熱可塑性ポリエステル(好ましくは未変性芳香族ポリエステル[A])とは100:0～2:98の重量比([B]:[A])で配合される。さらに、組成物の場合に[B]:[A]の重量比を99:1～5:95の範囲内にすることが好ましく、99:1～10:90の範囲内にすることが特に好ましい。

【0074】この接着性ポリエステル組成物は、熱可塑性ポリエステルと変性ポリエステル[B]とを混合することにより製造することができる。混合方法は、両者が溶融状態になるまで加熱して混練する方法、溶媒に両者を溶解させて混合する方法等種々の方法を採用することができる。そして、この接着性組成物は、それ自体が非常に良好な接着性能を有しており、従ってこの接着性ポリエステル組成物にはイソシアネートのような硬化剤を使用しなくとも良好な接着性を示す。

【0075】本発明の接着性ポリエステル組成物は、同種または異種のプラスチック同士、あるいは金属との接着に使用することができる。本発明の接着剤成分および接着性ポリエステル組成物によって接着が可能なプラスチックの例としては、以下の重合体を挙げることができる。

【0076】(i) 一個または二個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体。
具体的な例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリメチルブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリイソプレン、ポリブタジエンおよびポリスチレンのように分子内に一個または二個の不飽和結合を有する炭化水素化合物から合成される重合体、並びに、前記重合体を構成するモノマーの共重合体[例:エチレン・プロピレン共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・イソブチレン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体、エチレン・プロピレン・ジエン(例:ヘキサジエン、シクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン)等の三元共重合体]等を挙げることができる。なお、これらの重合体あるいは共重合体中には架橋構造が形成されていてもよい。

【0077】(ii) ハロゲン含有ビニル重合体。
具体的な例としては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロブレンおよび塩素化ゴムを挙げることができる。

【0078】(iii) α,β-不飽和カルボン酸とその誘導体から誘導される重合体。

具体的な例としては、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミドおよびポリアクリロニトリルを挙げることができ、さらに、これらの重合体を形成するモノマーと他のモノマーとの共重合体であってもよい。このような共重合体の例としては、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・スチレン共重合体およびアクリロニトリル・スチレン・アクリル酸エステル共重合体を挙げることができる。

【0079】(iv) 不飽和アルコールおよびアミンまたはそのアシル誘導体、またはアセタールから誘導される重合体。

具体的な例としては、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレートおよびポリアリルメラミンを挙げることができ、さらに、例えばエチレン・酢酸ビニル共重合体のような前記重合体を構成するモノマーとこのモノマーと共重合可能なモノマーとの共重合体を挙げることができる。

【0080】このような共重合体の具体的な例としては、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体を挙げることができる。

(v) エポキシドから誘導される重合体。

【0081】具体的な例としては、ポリエチレンオキシドあるいはビスグリシジルエーテルから誘導される重合体を挙げることができる。

(vi) ポリアセタール。

【0082】具体的な例としては、ポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、さらにコモノマーとしてエチレンオキシドを含むようなポリオキシメチレン等を挙げることができる。

【0083】(vii) ポリフェニレンオキシド。

(ix) ポリカーボネート。

(ix) ポリスルホン。

【0084】(x) ポリウレタンおよび尿素樹脂。

(xi) ジアミンおよびジカルボン酸、およびまたは、アミノカルボン酸、もしくは対応するラクタムから誘導されるポリアミドおよびコポリアミド。

【0085】具体的な例としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11およびナイロン12を挙げることができる。

(xii) アルデヒドと、フェノール、尿素またはメラミンとから誘導される架橋構造を有する重合体。

【0086】具体的な例としては、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂を挙げることができる。

(xiii) アルキド樹脂。

【0087】具体的な例としては、グリセリン・フタル酸樹脂を挙げることができる。(xiv) 多価カルボン酸と多価アルコールとの重縮合によって得られる飽和およ

び不飽和ポリエステル。

【0088】具体的な例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートを挙げることができる。

(xv) 天然樹脂。

【0089】具体的な例としては、セルロース、ゴム、タンパク質あるいはこれらの誘導体（例：酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、セルロースエーテル）を挙げることができる。

【0090】また本発明の接着剤成分および接着性ポリエステル組成物によって接着可能な金属の例としては、アルミニウム、鉄、鉄メッキ品、銅、鉛、ニッケル、亜鉛およびこれらの元素からなる合金類を挙げることができる。

【0091】本発明の接着剤成分および接着性ポリエステル組成物は、熔融型接着剤、溶液型接着剤、さらに水あるいはこの接着性ポリエステル組成物に対する貧溶媒（例：アルコール、ケトン、エーテル等）に分散させた分散型接着剤のいずれの形態でも使用可能である。例えば、この接着剤成分または接着性ポリエステル組成物を溶液型接着剤として用いて接着するには、接着剤成分または接着性ポリエステル組成物を加熱し熔融状態にした後、被着体を接合することによって接着することができる。

【0092】また、被着体が熱可塑性でない場合は、被着体の上に熔融した接着性ポリエステル組成物を積層する方法、予め被着体、接着剤層および被着体両層を重ね合わせた後、加熱熔融圧着する方法、静電気等により接着性ポリエステル組成物あるいは接着剤成分を被着体に付着させて接着剤層を形成した後に熔融して接着剤層とする方法、被着体を接着剤成分あるいは接着性ポリエステル組成物の融点以上に予め加熱し、その上に接着剤成分あるいは接着性ポリエステル組成物を付着させて熔融状態にして被着体を積層して接着する方法等を挙げることができる。

【0093】被着体が熱可塑性である場合は、接着剤成分あるいは接着性ポリエステル組成物と被着体のいずれも熔融し積層する方法、被着体上に熔融した接着剤成分あるいは接着性ポリエステル組成物を積層する方法を例示することができる。

【0094】また、本発明の接着剤成分あるいは接着性ポリエステル組成物を溶液型あるいは分散型接着剤として用いて接着加工する方法としては、ドライラミネーターによって接着剤を一方の基材の片面に塗布し、溶剤を揮散させた後、他方の基材と貼り合わせる方法が例示できる。

【0095】上記のような接着の際には、被着体に表面処理を施さなくとも十分な接着強度が発現するが、必要により従来から採用されている前処理方法、例えば接着面に火炎処理、コロナ放電等の処理および／またはブラ

イマーの塗布等の処理を施してもよい。

【0096】本発明の接着剤成分および接着性ポリエステル組成物は、従来のポリエステル系の接着剤とは異なり、それ自体が良好な接着性を有しているため、この組成物にさらにイソシアネート等の硬化剤を配合する必要はない。ただし、本発明の接着性ポリエステル組成物に硬化剤を配合して接着性ポリエステル組成物の接着性能を補強的に向上させることは可能である。特にドライラミネート接着剤として用いる場合には硬化剤の併用が有用である場合が多い。この場合に使用される硬化剤の具体的な例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、2,4あるいは2,6-トリレンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物、ジメチロールメラミンおよびトリメチロールメラミン等のメラミン化合物が挙げられる。これらの硬化剤の配合割合は、ポリエステル組成物中の水酸基とポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基あるいはメラミン化合物中のメチロール基の当量比が0.5~5、好ましくは0.8~4.5となるように定められる。

【0097】この硬化剤は通常は接着剤を使用する直前に混合される。このような硬化剤を配合した場合、基材を貼り合わせた後の硬化反応は、常温すなわち室温付近(0~40℃)で充分進行するが、必要に応じて加熱してもよい。

【0098】本発明の接着性ポリエステル組成物あるいは変性ポリエステル[A]は、上述のように単独で接着剤として使用することができるが、その特性を損なわない範囲において公知の各種の添加剤を添加することもできる。ここで使用される添加剤としては耐熱安定剤、顔料等がある。

【0099】本発明で用いられる耐熱安定剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤およびリン系酸化防止剤を例示することができる。ここで使用されるフェノール系酸化防止剤の例としては、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアリル(3,3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオクリコレート、ステアリル-β-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフェート、2,4,6-トリス(3'5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルチオ)-1,3,5-トリアジン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルベンジル)マロネート、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)p-クレゾール]、ビス[3,5-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)ブチリックアッシュド]グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-(5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル)ベンジルイソシアヌ

レート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル)フェノキシ-1,3,5-トリアジンおよび4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)等のフェノール類；並びに、4,4'-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)等の炭酸オリゴエステル(例えば重合度；2~10程度)のような多価フェノール類炭酸オリゴエステル類を挙げることができる。

【0100】硫黄系酸化防止剤の例としては、ジアルキルプロピオネート(例；ジラウリルプロピオネート、ジステアリルプロピオネート)、アルキルチオプロピオン酸(例；ブチルチオプロピオン酸、オクチルチオプロピオン酸、ラウリルチオプロピオン酸、ステアリルチオプロピオン酸)と多価アルコール(例；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシイソシアヌレート)とのエステル(例；ペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート)を挙げることができる。

【0101】また、リン系酸化防止剤の例としては、トリオクチルフォスファイト、トリラウリルフォスファイト、トリデシルフォスファイト、オクチル-ジフェニルフォスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、トリフェニルフォスファイト、トリス(ブトキシエチル)フォスファイト、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールフォスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジフォスファイト、テトラ(C₄~C₁₂混合アルキル)-4,4'-イソプロピリデンフェニルフォスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)ジフォスファイト、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)フォスファイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)フォスファイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェニルポリフォスファイト、ビス(オクチルフェニル)・ビス[4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)]・1,6-ヘキサジオールジフォスファイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジフォスファイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジフェニルフォスファイト、トリス[4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)]フォスファイト、フェニル・ジイソデシルフォスファイト、ジ(ノニル

フェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、トリス(1,3-ジステアロイルオキシイソプロピル)フォスファイト、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)-ジ(ノニルフェニル)フォスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナンスレン-10-オキサイドおよびテトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジフォスフォナイトを挙げることができる。

【0102】さらに、例えば α 、 β 、 γ あるいは δ の各種トコフェロールあるいはこれらの混合物；2-(4-メチル-ペンタ-3-エニル)-6-ヒドロキシクロマンの、2,5-ジメチル置換体、2,5,8-トリメチル置換体、2,5,7,8-テトラメチル置換体；2,2,7-トリメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-6-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマンおよび2,2-ジメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン等の6-ヒドロキシクロマン誘導体を使用することもできる。

【0103】また、顔料の例としては、カーボンブラック、シリカ、ケイソウ土、酸化亜鉛およびマグネシア等を挙げることができる。本発明の接着剤成分および接着性ポリエステル組成物は、良好な耐熱性を有しているので、レトルト食品の包装のように接着後に加熱して使用される用途の接着剤として好適である。特に本発明の接着剤成分および接着性ポリエステル組成物についてJIS-K-6854に記載されている接着剤の剥離接着強さ試験の方法に準じて、被着体／接着剤／被着体の積層体から幅15mmの試験片を80℃の条件で180度方向に剥離したときの剥離強度は通常は2.3 kq/cm以上、多くの場合3.0 kq/cm以上であり優れた耐熱接着性を示す。また、同様にして作成した試験片を135℃、20分間、3.3 kq/cm²の加圧下で処理した剥離強度は、通常は1.8 kq/cm以上であり、さらに組成物の場合には通常は2.8 kq/cm以上であり優れた耐レトルト性を示す。

【0104】本発明の接着剤成分および接着性ポリエステル組成物は、上記のように、例えば積層フィルム、積層シート、積層ボトル、ホットメルト接着剤等のように被着体を相互に接着する接着剤として使用することができる他、その良好な接着性能を利用して皮膜形成剤として使用することができる。即ち、金属板や金属管等の防錆コーティング、食品用金属缶の内面コーティングのように塗膜形成要素等多くの用途に適用することもできる。

【0105】

【発明の効果】本発明によれば、特定の未反応芳香族ポリエステル[A]にエチレン性不飽和カルボン酸化合物[C]をグラフト共重合することによって、異種のプラスチックあるいは金属との密着性、耐熱接着性、耐溶剤性に優れた接着剤成分が提供できる。そして、このようにして得られた接着剤成分は、ポリイソシアネート化合

物等の硬化剤を用いなくとも、良好な耐熱接着力を有しており、食品用ラミネートフィルムの接着等に用いた場合には、レトルト処理を施した後も、良好な接着力を維持できる。

【0106】しかも、芳香族ポリエステル中に均一にグラフト基が導入されているので、接着強度にむらがない。

【0107】

【実施例】次に本発明の実施例を示して本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定的に解釈されるべきではない。

【0108】なお、本発明において変性ポリエステルおよび接着性ポリエステル組成物についての特性は以下に記載する方法で評価した。

剥離試験

JIS-K-6854に記載されている接着剤の剥離接着強さ試験の方法に準じて、被着体／接着剤／被着体の積層体から幅15mmの試験片を作成し180度方向に剥離して剥離強度を測定した。また、80℃剥離強度の測定は80℃に保ったオープン内に設置したクロスヘッドに試験片を取り付け、10分間放置した後に剥離強度を測定した。

耐レトルト性

剥離試験と同様に試験片を作成し、この試験片を135℃、20分間、3.3 kq/cm²の加圧下で処理した後、室温まで冷却し、剥離強度の測定および外観検査を行った。

耐溶剤性

JIS-K-6858に記載されている接着剤の耐薬品性試験の方法に従って、試験片を酢酸エステルに、20℃、7日間浸漬した後、剥離強度の測定および外観検査を行った。

【0109】

【実施例1】テレフタル酸(「TA」と略記することもある)／エチレングリコール(「EG」と略記することもある)／1,4-シクロヘキサジメタノール(「CHDM」と略記することもある)共重合体(TA/EG/CHDM=100/68/32モル)を用意した。このTA・EG・CHDM共重合体は次のようにして製造した。

【0110】ステンレススチール製反応器に、76.8 kgのテレフタル酸、19.5 kgのエチレングリコールおよび21.3 kgのシクロヘキサジメタノールを充填した。この混合物を窒素ガス雰囲気下に2.5時間かけて180～240℃の温度まで加熱し、この間に副生した水を反応系から除去した。

【0111】次いでこの反応混合物をステンレススチール製の重合槽に移して、16.0 gの二酸化ゲルマニウムを61.3 gの20%エチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液に溶解した溶液および23.1 gのモノメチルフォスファイトを添加し、2時間かけて反応温度を220～250℃まで上げた。さらに圧力を1時間か

けて0.5 Torrまで徐々に下げ、この間に温度を265℃まで上昇させた。

【0112】続く1時間の間に、温度は275℃まで上昇した。この条件下で反応液を3時間保持して反応を続行させた後、反応器内に窒素ガスを導入して内圧を大気圧まで戻し、ポリマーを反応器から押し出し、冷却しながらベレット化してTA・EG・CHDM共重合体のベレットを得た。なお、本発明において、以下に示す実施例等で使用した未変性ポリエステルは上記の方法に準じて製造した。

【0113】こうして得られたTA・EG・CHDM共重合体125gを840mlのアニソールに溶解させた。次いで、この溶液を反応器にいれ、無水マレイン酸(MAHと略記することもある)のアニソール溶液(12.3g/80ml)およびジクミルベルオキシド(DCP)のアニソール溶液(6.8g/80ml)を別々の導管から4時間かけて徐々にこの反応器に供給した。

【0114】滴下終了後、さらに145℃で2時間反応を続け、次いで反応液の温度を室温まで冷却した。次いで、反応液を大量のアセトン中に投入してポリマーを析出させた。析出したポリマーを濾過し、さらにアセトンで繰り返し洗浄し、80℃で一昼夜減圧乾燥して目的とする変性ポリエステルを得た。

【0115】この組成物をクロロホルムに溶解し、KOHエタノール溶液(0.1規定)を用いて滴定することによってMAHのグラフト重合量を測定したところ、変性ポリエステル100gあたり1.0gのMAHがグラフト重合していることがわかった。また、この変性ポリエステルについてゲルパーミエーションクロマトグラフィーより求めた数平均分子量は、31,000であった。さらに、この変性ポリエステルについてデュボン社製 Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) で測定したガラス転移温度(Tg)は80℃であり、軟化温度は90℃であった。

【0116】

【実施例2ないし16】実施例1のグラフト条件、グラフト単量体を表の通りとし、実施例1で用いたTA・EG・CHDM共重合体の代わりに表に示した未変性の芳香族ポリエステルを用いた他は同様にして変性ポリエステルを得た。

【0117】この変性ポリエステルについて実施例1と同様にして特性を測定した。結果を表に示す。

【0118】

【実施例17】実施例1で得た変性ポリエステルの、2枚の厚さ0.6mmのアルミニウム箔の間に挟み、プレス成形機によりアルミニウム箔/変性ポリエステル/アルミニウム箔の積層体を作製した。この積層体から、幅1

5mm、長さ150mmの試験片を切り出し、変性ポリエステルとアルミニウム箔との接着強度を測定した。その結果、剥離強度は3.5 kg/cmであった。

【0119】さらに、この積層体から上記と同様の試験片を切り出し、80℃の雰囲気温度で変性ポリエステルとアルミニウム箔との接着強度を測定した。その結果、剥離強度は3.7 kg/cmであった。

【0120】

【実施例18ないし24】実施例17で用いた変性ポリエステルに代わって、表に示した接着性ポリエステル組成物または変性ポリエステルの代わりに実施例17と同様にして接着強度を測定した。

【0121】結果を表に示す。

【0122】

【実施例25】実施例1で得た変性ポリエステルの押出機で熔融し、2層複合T-ダイシート成形用ダイに供給した。別途エチレン・ビニルアルコール共重合体(クラレ(株)製、エパール EP-F、「EVOH」と略記することもある)を別の押出機により熔融し、厚さ1mm+1mmの2層シートを作成した。

【0123】このシートから10mmの試験片を切り取り、エチレン・ビニルアルコール共重合体と変性ポリエステルの層間接着強度の測定を試みたが、2層界面で樹脂同士が相容しており、剥離不能であった。

【0124】

【実施例26ないし37】実施例25で用いた変性ポリエステル、エチレン・ビニルアルコール共重合体の代わりに、表に示した接着性ポリエステル組成物(または変性ポリエステル)、被着体を用いたほかは同様にして剥離強度を測定した。

【0125】結果を表に示す。

【0126】

【比較例1ないし6】上記実施例で用いた変性ポリエステルの代わりに、表に示した未変性の熱可塑性ポリエステルを用いたほかは同様にして剥離強度を測定した。

【0127】

【比較例7】実施例37において、変性ポリエステルの代わりに、TA/アジピン酸/EG=50:50:100の変性ポリエステルを使用した。この変性ポリエステルにおけるグラフト重合量は1.0重量%、ガラス転移温度(Tg)は-28℃であった。

【0128】この変性ポリエステルを用いてアルミニウム箔の接着を行い、その接着強度を測定した。結果を表に示す。

【0129】

【表1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
ポリエステル 共重合成分	TA/EG/CHDM	TA/EG/CHDM	TA/EG/CHDM	TA/EG/CHDM	TA/EG/CHDM	TA/EG/CHDM	TA/EG/CHDM
共重合組成 (モル比)	100/68/32	100/68/32	100/68/32	100/68/32	100/68/32	90/10/68/32	90/10/68/32
Mn	38,000	38,000	38,000	38,000	38,000	28,000	28,000
ガラス転移温度 (℃)	80	80	80	80	80	59	59
反応条件							
グラフト単量体	無水マレイン酸	無水マレイン酸	無水マレイン酸	マクリル酸	マクリル酸	無水マレイン酸	無水マレイン酸
ポリアクリル (g)	125	125	200	125	125	125	200
グラフト単量体添加量 (g)	12.3	24.6	49.2	12.3	12.3	12.3	49.2
DCP添加量 (g)	6.8	13.6	20.4	6.8	6.8	6.8	20.4
変性ポリエステル							
グラフト量 (重量%)	1.0	2.0	10.1	1.2	0.9	1.3	13.0
Mn	31,000	28,000	25,000	30,000	31,000	27,000	22,000
ガラス転移温度 (℃)	80	79	78	79	80	59	57
軟化温度 (℃)	90	89	88	89	90	69	67

【0130】

【表2】

表 2

	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
<u>ポリエステル</u> 共重合成分	TA/アジピン酸 /EG/CHDM	TA/アジピン酸 /EG/CHDM	TA/EG/CHDM	TA/EG/CHDM	TA/アジピン酸/ EG/CHDM	TA/アジピン酸/ EG/CHDM
共重組成成 (モル比)	90/10/68/32	90/10/68/32	100/43/57	100/43/57	90/10/43/57	90/10/43/57
Mn	28,000	28,000	35,000	35,000	25,000	25,000
ガラス転移温度 (℃)	59	59	83	83	63	63
<u>反応条件</u>						
クラフト単量体	アクリル酸	メタクリル酸	無水マレイン酸	メタクリル酸	無水マレイン酸	メタクリル酸
モノエステル (g)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
クラフト単量体添加量 (g)	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3	12.3
DCP添加量 (g)	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
<u>変性ポリエステル</u>						
クラフト量 (重量%)	1.4	1.2	0.9	0.8	1.2	1.1
Mn	26,500	27,000	34,000	34,000	25,000	25,000
ガラス転移温度 (℃)	59	59	82	82	63	63
軟化温度 (℃)	69	69	92	92	73	73

【0131】

* * 【表3】

表 3

	実施例 14	実施例 15	実施例 16
<u>ポリエステル</u> 共重合成分	1,4-シクロヘキサン ジカルボン酸 /TA/EG	1,4-シクロヘキサン ジカルボン酸 /TA/EG	1,4-シクロヘキサン ジカルボン酸 /TA/EG
共重組成成 (モル比)	40/60/100	40/60/100	40/60/100
Mn	30,000	30,000	30,000
ガラス転移温度 (℃)	70	70	70
<u>反応条件</u>			
クラフト単量体	無水マレイン酸	無水マレイン酸	アクリル酸
モノエステル (g)	12.5	20.0	12.5
クラフト単量体添加量 (g)	12.3	49.2	12.3
DCP添加量 (g)	6.8	20.4	6.8
<u>変性ポリエステル</u>			
クラフト量 (重量%)	2.0	21.1	1.7
Mn	28,000	23,000	29,000
ガラス転移温度 (℃)	69	67	69
軟化温度 (℃)	79	77	79

【0132】

【表4】

表 4

		実施例 1 7	実施例 1 8	実施例 1 9	比較例 1	実施例 2 0	実施例 2 1	比較例 2
接 着 用 樹 脂 組 成 物	変性 α -リステル α -リステル	TA/EG/CHDM 100/68/32	TA/EG/CHDM 100/68/32	TA/EG/CHDM 100/68/32	—	TA/フタル酸/ EG/CHDM 90/10/68/32	TA/フタル酸/ EG/CHDM 90/10/68/32	—
	クワト単量体	無水マレイン酸	無水マレイン酸	無水マレイン酸	—	無水マレイン酸	無水マレイン酸	—
	クワト量(重量%)	1.0	1.0	1.0	—	1.3	1.3	—
	転移温度(℃)	80	80	80	—	59	59	—
	配合量(重量部)	100	75	20	—	100	75	—
	α -リステル	—	TA/EG/CHDM 100/68/32	TA/EG/CHDM 100/68/32	TA/EG/CHDM 100/68/32	—	TA/フタル酸/ EG/CHDM 90/10/68/32	TA/フタル酸/ EG/CHDM 90/10/68/32
被 着 体	転移温度(℃)	—	80	80	80	—	59	59
	配合量(重量部)	—	25	80	100	—	25	100
被 着 体	被着体	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔
	厚さ(μ m)	600	600	600	600	600	600	600
換 着 力	雰囲気温度 23℃ 剥離強度(Kg/cm)	3.5	3.2	3.1	2.5	3.0	2.9	1.8
	雰囲気温度 80℃ 剥離強度(Kg/cm)	3.7	3.6	3.3	2.7	16.7	16.7	1.9
	耐レトルト性 剥離強度(Kg/cm) 外観	3.5 異常なし	3.2 異常なし	3.1 異常なし	2.5 異常なし	3.0 異常なし	2.9 異常なし	1.8 異常なし
	耐溶剤性 剥離強度(Kg/cm) 外観	3.5 異常なし	3.2 異常なし	3.1 異常なし	2.5 異常なし	3.0 異常なし	2.9 異常なし	1.8 異常なし

【0133】

【表5】

表 5

	実施例 2 2	実施例 2 3	実施例 2 4	実施例 2 5	実施例 2 6	実施例 2 7	比較例 3
接 着 用 樹 脂 組 成 物	変性 α -リステル α -リステル	1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 /TA/EG 40/60/100 無水マレイン酸	1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 /TA/EG 40/60/100 無水マレイン酸	1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 /TA/EG 40/60/100 無水マレイン酸	TA/EG/CHDM 100/68/32 無水マレイン酸	TA/EG/CHDM 100/68/32 無水マレイン酸	TA/EG/CHDM 100/68/32 無水マレイン酸
	グラフト単量体	2.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0
	グラフト量(重量%)	6.9	6.9	6.9	8.0	8.0	8.0
	ガラス転移温度(℃)	100	75	20	100	75	20
被 着 体	α -リステル	—	1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 /TA/EG 40/60/100	1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 /TA/EG 40/60/100	—	TA/EG/CHDM 100/68/32	TA/EG/CHDM 100/68/32
	ガラス転移温度(℃)	—	70	70	—	80	80
	配合量(重量部)	—	25	80	—	25	80
	被着体	アルミニウム箔	アルミニウム箔	アルミニウム箔	EVOH	EVOH	EVOH
接 着 力	厚さ(μm)	600	600	600	100	100	100
	雰囲気温度23℃ 剝離強度(Kg/cm)	3.3	3.0	2.8	剝離不能	剝離不能	剝離不能
	雰囲気温度80℃ 剝離強度(Kg/cm)	3.5	3.3	3.0	剝離不能	剝離不能	剝離不能
	耐レトルト性 剝離強度(Kg/cm) 外観	3.3 異常なし	3.0 異常なし	2.8 異常なし	剝離不能 異常なし	剝離不能 異常なし	剝離不能 異常なし
接 着 力	耐溶剤性 剝離強度(Kg/cm) 外観	3.3 異常なし	3.0 異常なし	2.8 異常なし	剝離不能 異常なし	剝離不能 異常なし	剝離不能 異常なし

【0134】

【表6】

表 6

		実施例 2 8	実施例 2 9	比較例 4	実施例 3 0	実施例 3 1	実施例 3 2
接 着 用 樹 脂 組 成 物	変性 α -リステル α -リステル	TA/アジピン酸/ EG/CHDM 90/10/68/32	TA/アジピン酸/ EG/CHDM 90/10/68/32	—	1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 /TA/EG 40/60/100	1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 /TA/EG 40/60/100	TA/EG/CHDM 100/68/32
	グラフト単量体	無水マレイン酸	無水マレイン酸	—	無水マレイン酸	無水マレイン酸	無水マレイン酸
	グラフト量(重量%)	1.3	1.3	—	2.0	2.0	1.0
	ガラス転移温度(℃)	59	59	—	69	69	80
	配合量(重量部)	100	20	—	100	75	100
	α -リステル	—	TA/アジピン酸/ EG/CHDM 90/10/68/32	TA/アジピン酸/ EG/CHDM 90/10/68/32	—	1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 /TA/EG 40/60/100	—
	ガラス転移温度(℃)	—	59	59	—	70	—
	配合量(重量部)	—	80	100	—	25	—
	被着体	EVOH	EVOH	EVOH	EVOH	EVOH	α -リステレンテレフタレート
	厚さ(μ m)	100	100	100	100	100	100
接 着 力	雰囲気温度 23℃ 剥離強度(Kg/cm)	剥離不能	剥離不能	0.1	剥離不能	剥離不能	剥離不能
	雰囲気温度 80℃ 剥離強度(Kg/cm)	剥離不能	剥離不能	0.1	剥離不能	剥離不能	剥離不能
	耐レトルト性 剥離強度(Kg/cm) 外観	剥離不能 異常なし	剥離不能 異常なし	0.1 異常なし	剥離不能 異常なし	剥離不能 異常なし	剥離不能 異常なし
	耐溶剤性 剥離強度(Kg/cm) 外観	剥離不能 異常なし	剥離不能 異常なし	0.1 異常なし	剥離不能 異常なし	剥離不能 異常なし	剥離不能 異常なし

{0135}

【表7】

表 7

		実施例 3 3	実施例 3 4	実施例 3 5	比較例 5	実施例 3 6	比較例 6
接 着 用 樹 脂 組 成 物	変性ポリエステル樹脂 ポリエステル樹脂	TA/アジピン酸/ EG/CHDM 90/10/68/32	1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 /TA/EG 40/60/100	TA/EG/CHDM 100/68/32	—	TA/アジピン酸/ EG/CHDM 90/10/68/32	—
	グラフト単量体	無水マレイン酸	無水マレイン酸	無水マレイン酸	—	無水マレイン酸	—
	グラフト量(重量%)	1.3	2.0	1.0	—	1.3	—
	ガラス転移温度(℃)	59	69	80	—	59	—
	配合量(重量部)	100	100	100	—	100	—
	ポリエステル樹脂	—	—	—	TA/EG/CHDM 100/68/32	—	TA/アジピン酸/ EG/CHDM 90/10/68/32
被 着 体	被着体	ポリエチレンテレフ レート	ポリエチレンテレフ レート	ナイロン 6	ナイロン 6	ナイロン 6	ナイロン 6
	厚さ(μm)	100	100	100	100	100	100
接 着 力	雰囲気温度 23℃ 剥離強度(Kg/cm)	剥離不能	剥離不能	2.0	0.2	1.8	0.1
	雰囲気温度 80℃ 剥離強度(Kg/cm)	剥離不能	剥離不能	2.3	0.2	3.6	0.1
	耐レトルト性 剥離強度(Kg/cm) 外観	剥離不能 異常なし	剥離不能 異常なし	2.0 異常なし	0.2 異常なし	1.8 異常なし	0.1 異常なし
	耐溶剤性 剥離強度(Kg/cm) 外観	剥離不能 異常なし	剥離不能 異常なし	2.0 異常なし	0.2 異常なし	1.8 異常なし	0.1 異常なし

【0136】

【表8】

表 8

		実施例 3 7	比較例 7
接 着 用 樹 脂 組 成 物	変性ポリエステル樹脂 ポリエステル樹脂	1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 /TA/EG 40/60/100	TA/アジピン酸 /EG 50/50/100
	グラフト単量体	無水マレイン酸	無水マレイン酸
	グラフト量(重量%)	2.0	1.0
	ガラス転移温度(℃)	69	-28
	配合量(重量部)	100	100
	変性ポリエステル樹脂	-	-
	ガラス転移温度(℃)	-	-
	配合量(重量部)	-	-
	被着体	ナイロン6	アルミニウム箔
	被着体 厚さ(μm)	100	600
接 着 力	雰囲気温度23℃ 剥離強度(Kg/cm)	2.0	3.2
	雰囲気温度80℃ 剥離強度(Kg/cm)	2.3	0.3
	耐レトルト性 剥離強度(Kg/cm) 外観	2.0 異常なし	0.1 白化、脆化
	耐溶剤性 剥離強度(Kg/cm) 外観	2.0 異常なし	0.1 接着剤層溶出

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	弁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 167/02	J F S	8933-4J		
201/00	J B C	7415-4J		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.